

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-131199

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl.

C22C 45/02
C22C 38/00
H01F 1/153

(21)Application number : 10-011798

(71)Applicant : INOUE AKIHISA

(22)Date of filing : 23.01.1998

(72)Inventor : INOUE AKIHISA
CHIYOU TOU

(30)Priority

Priority number : 09 10693
09200555
09235287Priority date : 23.01.1997
25.07.1997
29.08.1997

Priority country : JP

JP

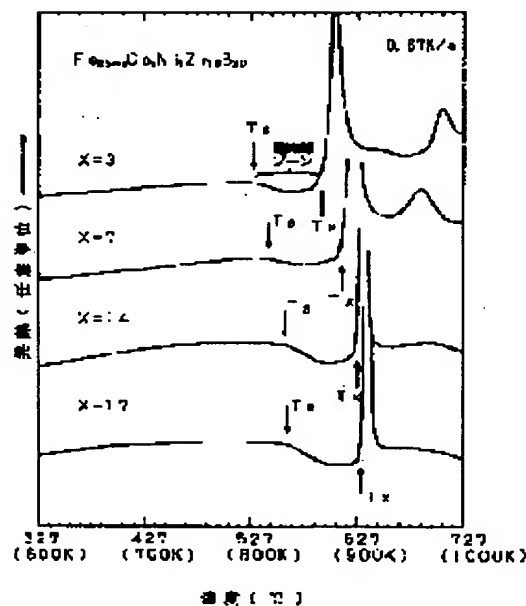
JP

(54) SOFT MAGNETIC GLASS ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a soft magnetic glassy alloy having extremely enlarged temp. spacing in the supercooled liquid zone, having soft magnetism at room temp., and also having the possibility of production to a thickness larger than that of an amorphous alloy ribbon obtained by the conventional liquisot quenching process.

SOLUTION: This alloy has a composition composed essentially of one or ≥ 2 elements among Fe, Co, and Ni and also containing one or ≥ 2 elements among Zr, Nb, Ta, Hf, Mo, Ti, and V and B. Further, in this alloy, the temp. spacing ΔT_x in the supercooled liquid zone, represented by $\Delta T_x = T_x - T_g$ (where T_x and T_g represent initial crystallization temp. and glass transition temp., respectively), is regulated to $\geq 20K$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

・[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-131199

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.^{*} 識別記号
 C 2 2 C 45/02
 38/00 3 0 3
 H 0 1 F 1/153

F I
 C 2 2 C 45/02 A
 38/00 3 0 3 T
 H 0 1 F 1/14 C

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-11798

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月23日

(31) 優先権主張番号 特願平9-10693
 (32) 優先日 平9(1997) 1月23日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-200555
 (32) 優先日 平9(1997) 7月25日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-235287
 (32) 優先日 平9(1997) 8月29日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川内住宅11-806

(72) 発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川内住宅11-806

(72) 発明者 張 涛

宮城県仙台市太白区金剛沢3丁目17番30号

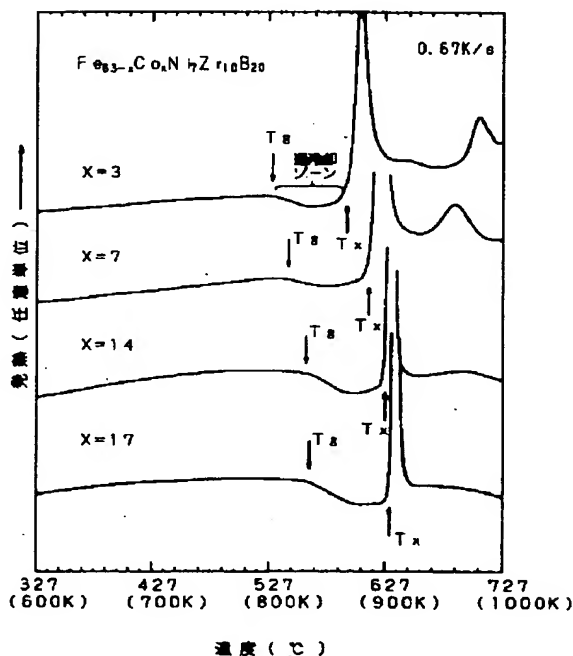
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外11名)

(54) 【発明の名称】 軟磁性金属ガラス合金

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、過冷却液体領域の温度間隔が極めて広く、室温で軟磁性を有し、従来の液体急冷法で得られるアモルファス合金薄帯よりも厚く製造できる可能性を有する軟磁性金属ガラス合金を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、Fe、Co、Niのうちの1種又は2種以上の元素を主成分とし、Zr、Nb、Ta、Hf、Mo、Ti、Vのうちの1種又は2種以上の元素とBを含み、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし T_x は、結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が20 K以上であることを特徴とする。

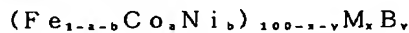


【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe、Co、Niのうちの1種又は2種以上の元素を主成分とし、Zr、Nb、Ta、Hf、Mo、Ti、V、Cr、Wのうちの1種又は2種以上の元素とBを含み、 $\Delta T_x = T_x - T_q$ （ただし T_x は、結晶化開始温度、 T_q はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が20K以上であることを特徴とする軟磁性金属ガラス合金。

【請求項2】 Zrを必ず含み、 ΔT_x が25K以上であることを特徴とする請求項1に記載の軟磁性金属ガラス合金。

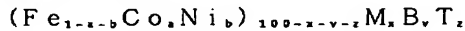
【請求項3】 ΔT_x が60K以上であり、下記の組成式で表されることを特徴とする請求項1に記載の軟磁性金属ガラス合金。



但し、 $0 \leq a \leq 0.29$ 、 $0 \leq b \leq 0.43$ 、5原子% $\leq x \leq 20$ 原子%、10原子% $\leq y \leq 22$ 原子%であり、MはZr、Nb、Ta、Hf、Mo、Ti、V、Cr、Wのうちの1種又は2種以上からなる元素である。

【請求項4】 前記 $(Fe_{1-x-y}Co_xNi_y)_{100-x-y}M_zB_z$ なる組成式において $0.042 \leq a \leq 0.29$ 、 $0.042 \leq b \leq 0.43$ の関係にされてなることを特徴とする請求項3記載の軟磁性金属ガラス合金。

【請求項5】 ΔT_x が60K以上であり、下記の組成式で表されることを特徴とする請求項1に記載の軟磁性金属ガラス合金。



但し、 $0 \leq a \leq 0.29$ 、 $0 \leq b \leq 0.43$ 、5原子% $\leq x \leq 20$ 原子%、10原子% $\leq y \leq 22$ 原子%、0原子% $\leq z \leq 5$ 原子%であり、Mは、Zr、Nb、Ta、Hf、Mo、Ti、V、Cr、Wのうちの1種又は2種以上からなる元素、TはRu、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Al、Si、Ge、C、Pのうちの1種又は2種以上の元素である。

【請求項6】 前記 $(Fe_{1-x-y}Co_xNi_y)_{100-x-y}M_zB_zT_z$ なる組成式において $0.042 \leq a \leq 0.29$ 、 $0.042 \leq b \leq 0.43$ の関係にされてなることを特徴とする請求項5記載の軟磁性金属ガラス合金。

【請求項7】 前記元素Mが (M'_1, \dots, M'_c) で表され、 M'_1 はZrまたはHfのうちの1種または2種、 M'_2 はNb、Ta、Mo、Ti、V、Cr、Wのうちの1種または2種以上からなる元素であり、 $0 \leq c \leq 0.6$ であることを特徴とする請求項3～6のいずれかに記載の軟磁性金属ガラス合金。

【請求項8】 前記組成比を示すcが $0.2 \leq c \leq 0.4$ の範囲であることを特徴とする請求項7に記載の軟磁性金属ガラス合金。

【請求項9】 前記組成比を示すcが $0 \leq c \leq 0.2$ の範囲であることを特徴とする請求項7に記載の軟磁性金属ガラス合金。

【請求項10】 前記組成比を示すaとbが、 $0.042 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.042 \leq b \leq 0.1$ の範囲であることを特徴とする請求項3または5に記載の軟磁性金属ガラス合金。

【請求項11】 前記軟磁性金属ガラス合金に427～627℃で加熱後に冷却する熱処理が施されてなることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の軟磁性金属ガラス合金。

【請求項12】 前記元素Bは、その50%以下がCで置換されていることを特徴とする請求項3～11の何れかに記載の軟磁性金属ガラス合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軟磁性を有する金属ガラス合金に関するもので、優れた軟磁気特性を有するものに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から多元素合金のある種のは、結晶化の前の過冷却液体領域の状態においてある広い温度領域を有し、これらは、金属ガラス合金 (glassy alloy) を構成するものとして知られている。そして、この種の金属ガラス合金は、従来公知の液体急冷法で製造したアモルファス合金の薄帯に比べてはるかに厚いバルク状のアモルファス合金となることも知られている。従来、アモルファス合金の薄帯と言え、1960年代において最初に製造されたFe-P-C系のアモルファス合金、1970年代において製造された(Fe,Co,Ni)-P-B系、(Fe,Co,Ni)-Si-B系合金、1980年代において製造された(Fe,Co,Ni)-M(Zr,Hf,Nb)系合金、(Fe,Co,Ni)-M(Zr,Hf,Nb)-B系合金が知られているが、これらは、いずれも、10³K/sレベルの冷却速度で急冷して製造する必要がある、製造されたものの厚さは50μm以下の薄帯であった。また、金属ガラス合金では、厚さ数mmのものが得られ、このような種類の金属ガラス合金として、1988年～1991年にかけて、Ln-Al-TM、Mg-Ln-TM、Zr-Al-TM（ただし、Lnは希土類元素、TMは遷移金属を示す。）系等の組成のものが発見されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来知られているこれらの金属ガラス合金は、いずれも、室温において磁性を持つことはなく、この点において磁性材料として見た場合に工業的には大きな制約があった。従って、従来より室温で磁性を有し、厚いバルク状のものを得ることができる金属ガラス合金の研究開発が進められていた。

【0004】ここで各種の組成の合金において、過冷却液体領域状態を示すとしても、これらの過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x 、即ち、結晶化開始温度(T_x)とガラ

ス遷移温度 (T_g) との差、即ち、 $(T_x - T_g)$ の値は一般に小さく、現実的には、金属ガラス形成能に乏しく、実用性のないものであることを考慮すると、前記の通りの広い過冷却液体領域の温度領域を持ち、冷却によって金属ガラスを構成することのできる合金の存在は、従来公知のアモルファス合金の薄帯としての厚さの制約を克服可能なことから、冶金学的には大いに注目されるものである。しかし、工業材料として発展できるか否かは、室温で強磁性を示す金属ガラス合金の発見が鍵となっている。

【0005】本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、過冷却液体領域の温度間隔が極めて広く、室温で軟磁性を有し、従来の液体急冷法で得られるアモルファス合金薄帯よりも厚く製造できる可能性を有する軟磁性金属ガラス合金を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る軟磁性金属ガラス合金は、Fe、Co、Niのうちの1種又は2種以上の元素を主成分とし、Zr、Nb、Ta、Hf、Mo、Ti、V、Cr、Wのうちの1種又は2種以上の元素とBを含み、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし T_x は、結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が20K以上であることを特徴とする。本発明において、前記組成に対してZrを必ず含み、 ΔT_x が25K以上であることを特徴とするものでも良い。また、 ΔT_x が60K以上であり、下記の組成式で表されることを特徴とするものでも良い。

【0007】次に本発明において、 ΔT_x が60K以上であり、下記の組成式で表されることを特徴とするものでも良い。

$(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-x-y-z}M_xB_yT_z$ 但し、 $0 \leq a \leq 0.29$ 、 $0 \leq b \leq 0.43$ 、5原子% $\leq x \leq 15$ 原子%、10原子% $\leq y \leq 22$ 原子%、0原子% $\leq z \leq 5$ 原子%であり、Mは、Zr、Nb、Ta、Hf、Mo、Ti、V、Cr、Wのうちの1種又は2種以上からなる元素、Tは、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Al、Si、Ge、C、Pのうちの1種又は2種以上の元素である。また、本発明は、前記 $(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-x-y-z}M_xB_yT_z$ なる組成式において $0.042 \leq a \leq 0.29$ 、 $0.042 \leq b \leq 0.43$ の関係にされてなるものでも良い。次に、前記元素Mが

(M'_1, \dots, M'_c) で表され、 M' はZrまたはHfのうちの1種または2種、 M' はNb、Ta、Mo、Ti、V、Cr、Wのうちの1種または2種以上からなる元素であり、 $0 \leq c \leq 0.6$ であることを特徴とするものでも良い。更に、前記組成において c が $0.2 \leq c \leq 0.4$ の範囲であることを特徴とするものでも良く、前記 c が $0 \leq c \leq 0.2$ の範囲であることを特徴としても良い。更に本発明において、 $0.042 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.042 \leq b \leq 0.1$ であることを特徴としても良い。本発明において、軟磁性金属ガラス合金に427~627°Cで熱処理が施されてなることを特徴とするものでも良い。更に、前記組成において元素Bの50%以下をCで置換しても良い。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。本発明に係る軟磁性金属ガラス合金の1つは、Fe、Co、Niのうちの1種又は2種以上を主成分とし、これにZr、Nb、Ta、Hf、Mo、Ti、V、Cr、Wのうちの1種または2種以上と、Bを所定量添加した成分系で実現される。本発明に係る軟磁性金属ガラス合金の1つは、一般式においては、

$(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-x-y}M_xB_y$ で表記することができ、この一般式において、 $0 \leq a \leq 0.29$ 、 $0 \leq b \leq 0.43$ 、5原子% $\leq x \leq 20$ 原子%、10原子% $\leq y \leq 22$ 原子%なる関係が好ましく、MはZr、Nb、Ta、Hf、Mo、Ti、Vのうちの1種又は2種以上からなる元素である。更に前記の成分系において、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x が20K以上であることを必要とする。前記の組成系において、Zrを必ず含み、 ΔT_x が25K以上であることが好ましい。また、前記の組成系において ΔT_x が60K以上であることがより好ましい。更に前記 $(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-x-y}M_xB_y$ なる組成式において $0.042 \leq a \leq 0.29$ 、 $0.042 \leq b \leq 0.43$ の関係にされてなることが好ましい。

【0009】次に本発明に係る他の軟磁性金属ガラス合金は、一般式においては、 $(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-x-y-z}M_xB_yT_z$ で表記され、この一般式において、 $0 \leq a \leq 0.29$ 、 $0 \leq b \leq 0.43$ 、5原子% $\leq x \leq 20$ 原子%、10原子% $\leq y \leq 22$ 原子%、0原子% $\leq z \leq 5$ 原子%であり、MはZr、Nb、Ta、Hf、Mo、Ti、V、Cr、Wのうちの1種又は2種以上からなる元素、TはRu、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Al、Si、Ge、C、Pのうちの1種又は2種以上の元素である。また、本発明は、前記 $(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-x-y-z}M_xB_yT_z$ なる組成式において $0.042 \leq a \leq 0.29$ 、 $0.042 \leq b \leq 0.43$ の関係にされて

なるものでも良い。

【0010】次に、前記元素Mが(M', M'')で表され、M'はZrまたはHfのうちの1種または2種、M''はNb、Ta、Mo、Ti、V、Cr、Wのうちの1種または2種以上からなる元素であり、 $0 \leq c \leq 0.6$ であることを特徴とするものでも良い。更に、前記組成においてcが $0.2 \leq c \leq 0.4$ の範囲であることを特徴とするものでも良く、前記cが $0 \leq c \leq 0.2$ の範囲であることを特徴としても良い。更に本発明において、 $0.042 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.042 \leq b \leq 0.1$ であることを特徴としても良い。本発明において、軟磁性金属ガラス合金に 427°C (700K) \sim 627°C (900K) で熱処理が施されてなることを特徴とするものでも良い。この範囲の温度で熱処理がなされたものは、高い透磁率を示す。なお、加熱後の冷却時に急冷すると、結晶相が析出してアモルファス化できないので、熱処理後の冷却速度はできるだけ遅いものとする必要があり、加熱後に徐冷するか焼き鈍しするなどの処理が好ましい。また、前記の組成において原子Bの50%以下をCで置換しても良い。

【0011】「組成限定理由」本発明組成系において主成分であるFeとCoとNiは、磁性を担う元素であり、高い飽和磁束密度と優れた軟磁気特性を得るために重要である。また、Feを多く含む成分系において ΔT_x が大きくなり易く、Feを多く含む成分系においてCo含有量とNi含有量を適正な値とすることで、 ΔT_x の値を60K以上にすることができる。具体的には、50K \sim 60Kの ΔT_x を確実に得るためには、Coの組成比を示すaの値を $0 \leq a \leq 0.29$ 、Niの組成比を示すbの値を $0 \leq b \leq 0.43$ の範囲、60K以上の ΔT_x を確実に得るためには、Coの組成比を示すaの値を $0.042 \leq a \leq 0.29$ 、Niの組成比を示すbの値を $0.042 \leq b \leq 0.43$ の範囲とすることが好ましい。また、前記の範囲内において、良好な軟磁気特性を得るためには、Coの組成比を示すaの値を $0.042 \leq a \leq 0.25$ の範囲とすることが好ましく、高い飽和磁束密度を得るためには、Niの組成比を示すbの値を $0.042 \leq b \leq 0.1$ の範囲とすることがより好ましい。

【0012】MはZr、Nb、Ta、Hf、Mo、Ti、V、Cr、Wのうちの1種又は2種以上からなる元素である。これらはアモルファスを生成させるために有効な元素であり、5原子%以上、20原子%以下の範囲であると良い。更に、高い磁気特性を得るためには、より好ましくは5原子%以上、15原子%以下にすると良い。これら元素Mのうち、特にZrまたはHfが有効である。ZrまたはHfは、その一部をNb等の元素と置換することができるが、置換する場合の組成比cは、 $0 \leq c \leq 0.6$ の範囲であると、高い ΔT_x を得ることができるが、特に ΔT_x を80以上とするには $0.2 \leq c$

≤ 0.4 の範囲が好ましい。

【0013】Bは、高いアモルファス形成能があり、本発明では10原子%以上、22原子%以下の範囲で添加する。この範囲を外れると、Bが10原子%未満であると、 ΔT_x が消滅するために好ましくなく、22原子%よりも大きくなるとアモルファスが形成できなくなるために好ましくない。より高いアモルファス形成能と良好な磁気特性を得るためには、16原子%以上、20原子%以下とすることがより好ましい。

【0014】前記の組成系に更に、Tで示される、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Al、Si、Ge、C、Pのうちの1種又は2種以上の元素を添加することもできる。本発明ではこれらの元素を0原子%以上、5原子%以下の範囲で添加することができる。これらの元素は主に耐食性を向上させる目的で添加するもので、この範囲を外れると、軟磁気特性が低下する。また、この範囲を外れるとアモルファス形成能が劣化するために好ましくない。

【0015】前記組成系の軟磁性金属ガラス合金材を製造するには、例えば、各成分の元素単体粉末を用意し、前記組成範囲になるようにこれらの元素単体粉末を混合し、次いでこの混合粉末をArガス等の不活性ガス雰囲気中において、るつば等の溶解装置で溶解して所定組成の合金溶湯を得る。次にこの合金溶湯を単ロール法を用いて急冷することで、軟磁性金属ガラス合金材を得ることができる。単ロール法とは、回転している金属ロールに溶湯を吹き付けて急冷し、溶湯を冷却した薄帯状の金属ガラスを得る方法である。

【0016】

【実施例】FeとCoとNiとZrの単体純金属と純ボロン結晶をArガス雰囲気中において混合しアーク溶解して母合金を製造した。次に、この母合金をルツボで溶解し、アルゴンガス雰囲気中において40m/Sで回転している銅ロールにルツボ下端の0.4mm径のノズルから射出圧力 $0.39 \times 10^5 \text{Pa}$ で吹き出して急冷する単ロール法を実施することにより、幅0.4 \sim 1mm、厚さ13 \sim 22 μm の金属ガラス合金薄帯の試料を製造した。得られた試料は、X線回折と示差走査熱量測定(DSC)により分析し、透過電子顕微鏡(TEM)により観察し、振動試料型磁力計(VSM)にて室温 \sim キュリー温度の温度範囲において透磁率を測定し、B-Hループを得るとともに、1kHzにおける透磁率を測定した。

【0017】図1は、各々 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{10}\text{B}_{10}$ 、 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{10}\text{B}_{10}$ 、 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{10}\text{B}_{10}$ 、 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{10}\text{B}_{10}$ なる組成の金属ガラス合金薄帯試料のDSC曲線を示す。これらのいずれの試料においても、温度を上昇させてゆくことで広い過冷却液体領域(過冷却ゾーン)が存在することを確認でき、その過冷却液体領域を超えて加熱すること

で結晶化することが明らかになった。過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x は、 $\Delta T_x = T_x - T_q$ の式で表されるが、図1に示す $T_x - T_q$ の値はいずれの試料でも60 Kを超え、64~68 Kの範囲になっている。過冷却液体領域を示す実質的な平衡状態は、発熱ピークによる結晶化を示す温度より少し低い596°C (869 K)~632°C (905 K)の広い範囲で得られた。

【0018】図2は $(Fe_{1-x}Co_xNi_x)_{70}M_{10}B_{20}$ なる組成系における T_q の値に対するFeとCoとNiのそれぞれの含有量依存性を示す三角組成図、図3は同組成系における $\Delta T_x (= T_x - T_q)$ の値に対するFeとCoとNiのそれぞれの含有量依存性を示す三角組成図、図4は同組成系における飽和磁化(I_s)の値に対するFeとCoとNiのそれぞれの含有量依存性を示す三角組成図、第5図は同組成系における保磁力(H_c)の値に対するFeとCoとNiのそれぞれの含有量依存性を示す三角組成図、第6図は同組成系における透磁率(μ_e)および飽和磁歪(λ_s)の値に対するFeとCoとNiのそれぞれの含有量依存性を示す三角組成図である。図3に示す結果から明らかなように、 $(Fe_{1-x}Co_xNi_x)_{70}M_{10}B_{20}$ なる組成系の全ての範囲において ΔT_x の値は25 Kを超えている。また、図2からわかるように T_q の値に関し、Coを7原子%程度から50原子%程度の範囲で増加させることで T_q が単調に増加することも明らかになった。一方、 ΔT_x に関し、図3に示すようにFeを多く含む組成系において大きな値になっていることがわかり、 ΔT_x を60 K以上にするには、Co含有量を3原子%以上、20原子%以下、Ni含有量を3原子%以上、30原子%以下にすることが好ましいことがわかる。

【0019】なお、 $(Fe_{1-x}Co_xNi_x)_{70}M_{10}B_{20}$ なる組成式においてCo含有量を3原子%以上にするには、 $(Fe_{1-x}Co_xNi_x)$ を70原子%とするので、Coの組成比aが0.042以上、Co含有量を20原子%以下にするには、Coの組成比aが0.29以下となる。また、同様にNi含有量を3原子%以上にするにはNiの組成比bが0.042以上、30原子%以下にするには、Niの組成比bが0.43以下となる。また、図4、図5、図6と図3を比較すればわかるように、 ΔT_x の高い領域において、飽和磁化(I_s)、保磁力(H_c)、透磁率(μ_e)および飽和磁歪(λ_s)ともに概ね良好となることがわかる。

【0020】図7は、 $Fe_{50}Co_{30}Ni_{10}Zr_{10}B_{20}$ なる*

○ $Fe_{50}Co_{30}Ni_{10}Zr_{10}B_{20}$ 試料

	急冷のまま	427°Cアニール	477°Cアニール	527°Cアニール
B_s	0.91	0.88	0.91	0.92
H_c	3.4	2.9	2.6	2.0
μ_e	4666	9639	12635	11882

○ $Fe_{50}Co_{30}Ni_{10}Zr_{10}B_{20}$ 試料

	急冷のまま	427°Cアニール	477°Cアニール	527°Cアニール
--	-------	-----------	-----------	-----------

* 組成の金属ガラス合金試料に対して660°C (933 K)で10分間アニールした後にX線回折分析を行った結果を示す。なお、660°Cのアニール温度は図1に示す $X=7$ の試料が発熱ピークを示した温度より若干高い温度であり、この温度で熱処理することで結晶化できるものと思われる温度である。得られた回折パターンには α -FeとFe₃BとFe₂Zrの回折ピークがそれぞれ認められ、3種類の結晶相が析出し結晶化していることが明らかになった。

【0021】図8は、単ロール法により製造する際の急冷状態のままの $Fe_{50-x}Co_xNi_{10}Zr_{10}B_{20}$ ($x=3, 7, 14, 17$ 原子%)なる組成の試料のB-Hループを求めたものである。飽和磁束密度 B_s は、Co含有量に依存することなく0.91~0.96 T (テスラ)の範囲になった。保磁力 H_c は、3~17原子%のCo含有量に比例して2.7~10 A/mに増加した。角形比は、0.32~0.45の範囲であり、 $Fe_{50}Co_{10}Ni_{10}Zr_{10}B_{20}$ なる組成の試料のキュリー温度 T_c は294°C (567 K)であった。また、これらの軟磁気特性から、熱処理は、ガラス遷移温度 T_g (=540.7°C, 813.7 K)よりも60°C低い温度480.7°Cで行うことが好ましいと思われる。

【0022】この温度で10分間アニールされた後の $Fe_{50}Co_{10}Ni_{10}Zr_{10}B_{20}$ なる組成の試料の飽和磁束密度 B_s は0.96 T、保磁力 H_c は2.41 A/m、角形比 Br/B_s は0.4~0.6であった。更に、 $Fe_{50}Co_{10}Ni_{10}Zr_{10}B_{20}$ なる組成の試料においては、1 kHzにおける透磁率 μ_e は、製造時の急冷状態のままの試料で5100、アニール処理後の試料で17700であった。この結果から、Fe基の組成系においては、熱処理を施した方が良好な軟磁気特性を得られることがわかる。

【0023】以下に、 $Fe_{50}Co_{30}Ni_{10}Zr_{10}B_{20}$ 、 $Fe_{50}Co_{20}Ni_{10}Zr_{10}B_{20}$ 、 $Fe_{50}Co_{10}Ni_{10}Zr_{10}B_{20}$ 、 $Fe_{50}Co_{10}Ni_{10}Zr_{10}B_{20}$ なる各組成の試料の急冷状態のまま(製造時の急冷状態)とアニール温度を427°C (700 K)とした場合、477°C (750 K)、527°C (800 K)の温度とした場合の各々の飽和磁束密度(B_s)と保磁力(H_c)と1 kHzの透磁率(μ_e)の測定結果を示す。

【0024】

9				10
Bs	0.92	0.93	0.92	0.93
Hc	2.7	2.1	2.2	1.7
μe	4173	9552	11702	10896
<u>○Fe₈₀Co₁₀Ni₁₀Zr₁₀B₂₀試料</u>				
	急冷のまま	427℃アニール	477℃アニール	527℃アニール
Bs	0.95	0.95	0.96	0.94
Hc	6.1	2.88	2.41	3.06
μe	5100	14260	17659	8121
<u>○Fe₈₀Co₁₀Ni₁₀Zr₁₀B₂₀試料</u>				
	急冷のまま	427℃アニール	477℃アニール	527℃アニール
Bs	0.94	0.93	0.93	0.93
Hc	9.9	3.7	3.37	5.526
<u>○Fe₈₀Co₁₀Ni₁₀Zr₁₀B₂₀試料</u>				
	急冷のまま	427℃アニール	477℃アニール	527℃アニール
Bs	0.96	0.95	0.95	0.96
Hc	10.8	3.2	3.3	6.4

【0025】これらの測定結果から、軟磁気特性として良好な値を得るためには、Coを3原子%以上、17原子%以下、即ち組成比aを0.042以上、0.25以下とすることが好ましいことが明らかである。

【0026】図9は、単ロール法により製造する際の急冷状態のままのFe_{80-x}Co_xNi₁₀Zr₁₀B₂₀ (x=7, 14, 21, 28原子%)なる組成の試料のB-Hループを求めたものである。飽和磁束密度Bsは、Ni含有量に依存して低下する傾向が見られた。従って高い飽和磁束密度を得るためにはNi含有量を7原子%以下、換言すると組成比bを0.1以下にすることが好ましいことがわかる。

【0027】図10は、先の実施例と同じ単ロール法により製造し、製造する際の急冷状態のままのFe_{80-x}Co_xNi₁₀Zr_{10-x}Nb_xB₂₀ (x=0, 2, 4, 6, 8, 10原子%)なる組成の試料のX線回折パターンを求めたものである。得られたパターンはいずれもアモルファスを示す典型的なブロードパターンであり、いずれの組成の試料においてもアモルファスであることが明らかである。図11は、図10に示す各組成の試料のDSC曲線を求めた結果を示す。いずれの組成の試料においても結晶化を示す発熱ピーク温度よりも低い温度領域に平衡状態となる広い過冷却液体領域が存在していることがわかる。ただし、Nb含有量が8原子%と10原子%の試料においては、発熱ピークが2段現れている。従ってこの系の合金にNbを添加する場合、6原子%以下とすることが好ましいことがわかる。更に、図11に示した各組成試料の過冷却液体領域の温度間隔(ΔTx)の値で80K以上を得るためには、10原子%のZrの一部をNbで置換する場合に、2原子%以上、4原子%以下、即ち、組成比cにおいては0.2以上、0.4以下とすることが好ましいことがわかる。また、このようなことはHfにおいても同様である。

【0028】図12は図10に示す各組成試料のガラス

遷移温度(Tg)と結晶化開始温度(Tx)と過冷却液体領域の温度間隔(ΔTx)のNb含有量依存性を示す。Nbを含有していない試料のガラス遷移温度は541℃(814K)、結晶化開始温度は613℃(886K)であり、過冷却液体領域の温度間隔はNb含有量2~4原子%の範囲で最大を示した後はNb含有量の増加とともに単調に減少する。また、Nbを含有していない試料の過冷却液体領域の温度間隔は73Kであり、Nb含有量2原子%の試料で85.2Kの最大値を示し、Fe₈₀Co₁₀Ni₁₀Nb₁₀B₂₀なる組成の試料であっても45Kの過冷却液体領域の温度間隔を示した。この結果から、Nbを8~10原子%程度含ませると過冷却液体領域の温度間隔が小さくなりアモルファスを得ることが難しくなる。

【0029】図13は、Fe₈₀Co₁₀Ni₁₀Zr_{10-x}Nb_xB₂₀なる組成の金属ガラス合金試料に対して発熱ピークを示す温度で10分間アニールした後にX線回折分析を行った結果を示す。なお、図中●はγ-Fe、○はα-Fe、▲はFe₂Zr、△はFe₃Nb₂B₁₂、■はCo₂Nb₂B₁₂、□はNi₂Nbのピークを示し、▽はその他の発熱ピークを示す。Nb含有量が2~4原子%の試料で図11に示すように1つの発熱ピークのみを示す試料にあっては、発熱ピークの温度(1040K)で熱処理を行ったが、γ-Fe、α-Fe、Fe₂Zr、Fe₃Nb₂B₁₂のピークが認められた。Nb含有量が8、10原子%の試料で、図11に示すように2つの発熱ピークが見られる試料にあっては、第1の発熱ピーク付近の温度883K、882Kで熱処理したものは、γ-Feのピークが得られ、第2の発熱ピークの温度1047K、1028Kで熱処理したものは、γ-Fe、Co₂Nb₂B₁₂、Ni₂Nbのピークが認められた。

【0030】これらの結果から、1つの発熱ピークを持つ試料では、結晶化の際にアモルファスからγ-Feとα-FeとFe₂ZrとFe₃Nb₂B₁₂が析出し、2つ

の発熱ピークを持つ試料では、1つめの発熱ピーク時にアモルファスから γ -Feが析出し、2つめの発熱ピーク時にアモルファス+ α -Feの状態から γ -Feと、Co、Nb、Bと、Ni、Nbとが析出することが明らかになった。

【0031】図14は、単ロール法により製造した場合の急冷状態のままの $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zr}_{10-x}\text{Nb}_y\text{B}_{10}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10$ 原子%)なる組成の試料のB-Hループを求めたものである。飽和磁束密度Bsは、Nbを添加していない試料において0.92T、Nbを10原子%添加した試料において0.55T、Nbを2原子%添加した試料において0.73Tであった。保磁力Hcは、Nbを添加していない試料において5.5A/m、Nbを10原子%添加した試料において4.2A/m、Nbを2原子%添加した試料において4.6A/mであった。

【0032】図15は、 $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zr}_{10-x}\text{Nb}_y\text{B}_{10}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10$ 原子%)なる組成の急冷後の試料および527℃(800K)の温度で5分間アニールした試料の飽和磁束密度(Bs)、保磁力(Hc)、1kHzにおける透磁率(μ_e)、磁歪(λ_s)のNb含有量依存性を示す。飽和磁束密度(Bs)は、急冷状態およびアニール後の試料ともに、Nbを添加するに従い低下し、Nbを含まない試料が0.9(T)以上、Nbを2原子%含む試料では約0.75(T)であった。透磁率(μ_e)の値は、急冷状態の試料にあっては、Nbを含まない試料が5031、Nbを2原子%含む試料が2228であり、Nbを10原子%含む試料においては906に低下した。しかし、アニールを施すことにより透磁率(μ_e)は格段に向上し、特にNbを2原子%含む試料においては、25000程度の透磁率(μ_e)を得ることができる。保磁力(Hc)に関し、急冷状態の試料にあっては、Nbを含まない試料とNbを2原子%含む試料はいずれも50A/m(=0.625Oe)と低い値であった。特にNbが2原子%以下の試料は、5A/m(=0.0625Oe)と非常に良好な値を示している。アニールを施すと、Nbを4原子%以上含む試料においても優れた保磁力(Hc)を得ることが可能となる。

【0033】図13と図15に示す結果から、この系の合金試料にあっては、良好な軟磁気特性を得るためには、Nbは0以上、2原子%以下の範囲がより好ましいことがわかる。また、磁歪はNbの添加量にはあまり依存していない。図16に、 $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zr}_{10-x}\text{Nb}_y\text{B}_{10}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10$ 原子%)なる組成の急冷後の試料のキュリー温度(Tc)のNb含有量依存性を飽和磁束密度(Bs)とともに示す。キュリー温度(Tc)は、飽和磁束密度(Bs)と同様のNb含有量依存性を示すこと、および、Nb含有量が8原子%までの範囲でキュリー温度(Tc)が227℃(500K)

以上を示し、高い熱安定性を有することが解る。

【0034】図17は、 $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zr}_{10-x}\text{Nb}_y\text{B}_{10}$ なる組成からなる試料の飽和磁束密度(Bs)、保磁力(Hc)、1kHzにおける透磁率(μ_e)のアニール温度依存性(保持時間5分)を示す。なお、図17の上部にアニール温度による組織状態を示すが、本組成の合金は、アモルファス単相状態から過冷却液体領域を経て結晶組織(α -Fe+ γ -Fe+Fe₂Zr+Fe₂Nb₂B₁₀)へ移行する。飽和磁束密度(Bs)はアニール温度による依存性をほとんど示さない。保磁力(Hc)は、527℃(800K)までのアニールでは急冷状態と同等以上の特性を示すが、627℃(900K)以上の温度でのアニールでは劣化する。透磁率(μ_e)については、427℃(700K)~627℃(900K)の範囲でのアニールにより、急冷状態以上の特性を得ることができる。この温度範囲は過冷却液体領域を含んでおり、アニールの最適温度範囲は、過冷却液体領域およびその近傍に設定することが望ましい。

【0035】図18は、 $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$ なる組成からなる試料の飽和磁束密度(Bs)、保磁力(Hc)、1kHzにおける透磁率(μ_e)のアニール温度依存性(保持時間5分)を示す。なお、図18の上部にアニール温度による組織状態を示すが、本組成の合金は、アモルファス単相状態、過冷却液体領域、 γ -Fe+アモルファスの2相状態を経て結晶組織(γ -Fe+Ni₃Nb+Co₂Nb₂Ni₂)へ移行する。飽和磁束密度(Bs)、保磁力(Hc)、透磁率(μ_e)のアニール温度依存性は、図17で示した $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zr}_{10-x}\text{Nb}_y\text{B}_{10}$ 合金と同様の傾向を示し、また、427℃(700K)~627℃(900K)、換言すると、キュリー点よりも高く、過冷却液体領域およびその近傍でアニールすることが有効であることが解る。

【0036】本発明の軟磁性金属ガラス合金は、ビッカース硬度を測定したところ、1300~1500Hvを示すことが判明した。このことから、本発明の軟磁性金属ガラス合金を磁気ヘッドのコア材として用い場合、耐磨耗性が良好な磁気ヘッドを提供することが期待できる。また、本発明の軟磁性金属ガラス合金は、構造材あるいは工具などとしての使用も期待できる。

【0037】次に本願発明組成のFe基軟磁性金属ガラス合金において、どの程度の厚さのリボン(薄帯)を得ることができるか試験した。FeとCoとNiとZrとNbの単体純金属と純ボロン結晶をArガス雰囲気中において混合し、アーク溶解して母合金を製造した。次に、この母合金をルツボで溶解し、Arガス雰囲気中において回転している銅ロールにルツボ下端のノズルから所定の射出圧力で吹き出して急冷する単ロール法を実施し、厚さ20~195 μm のリボン(薄帯)を製造した。なお、ノズルとしてノズル孔の直径は0.4~0.7mmのものを、ノズル先端とロールとの間隔を0.

3~0.45mm、射出圧力を0.32~0.42kgf/cm²、ロール周速を2.6~41.9m/sの範囲で調整することで20、40、100、195μmの範囲のリボンを得ることができた。なお、射出圧力を高くし、ロール周速を遅くすることでリボンの厚さを容易に厚くすることができた。また、いずれの厚さの試料においても数10mのリボンの製造に支障はなかった。

【0038】図19は上記のように得られたFe₈₀Co₁₀Ni₁₀Zr₁₀Nb₁₀B₁₀なる組成の各薄帯試料のX線回折パターンを示す。この図に示すX線回折パターンにより、板厚20~195μmの試料にあっては、いずれも2θ=40~50(deg)にハローなパターンを有しており、アモルファス単相組織を有していることがわかる。以上の結果から、本発明組成系においては単ロール法により、20~195μmまでの範囲の板厚のアモルファス単相組織のリボンを製造できることが明らかになった。ここで従来、アモルファス合金の一般的なものにおいて、回転ロールによる急冷法では厚さ20~40μm程度のものまでは製造できるが、それ以上の厚さのものを製造することは困難であった。即ち、これ以上の厚さのものを製造しようとする、製造時にリボンが損壊したり、結晶化するなどの問題があった。これに対して本願発明の組成系において過冷却液体領域の温度間隔ΔTxが大きいものであれば、従来の組成系や製造方法では得られなかった厚いアモルファスリボンを得ることができる。これは、従来材料に見られない程大きな過冷却液体領域の温度間隔ΔTxを有する本願発明合金に特有の優れた特徴である。このように厚いリボンがアモルファス単相で作成できることにより、トランスや磁気ヘッドのコア等を積層あるいはトロイダル形状で作成するに際し、占積率を向上させることが可能となり、コアの実質的な飽和磁束密度を大きくすることが可能となる。即ち、薄いリボンを積層した場合に積層したリボンの間に接着層が存在し、コアに占めるリボンの実質的な占積率が低下する。更に、トロイダル形状に巻回した場合に巻回した内層のリボンと外層のリボンとの間に微小隙間を生じるので、この微小隙間の存在のために占積率が低下するという問題を前述の厚いリボンを用いることで回避できる。

【0039】次に図20は、先に記載した製造方法により製造した厚さ20μm、幅15mmのFe₈₀Co₁₀Ni₁₀Zr₁₀B₁₀なる組成のリボン試料とFe₈₀Co₁₀Ni₁₀Zr₁₀B₁₀なる組成のリボン試料を用い、実効透磁率*

*の周波数依存性を測定した結果を示す。図20に示す結果から、本発明に係る組成の軟磁性ガラス合金は、MHz帯まで十分に高い実効透磁率を得られることが解る。また、図20に示すカーブでは非常に広い周波数帯域でフラットな特性であると判断できる。

【0040】図21は、Fe₈₀Co₁₀Ni₁₀M₁₀B₁₀なる組成の試料において元素MをTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wのそれぞれの元素で置換して得られた試料のDSC曲線を示す。いずれの組成の試料においてもT_gとT_xとの間に温度差が存在し、過冷却液体領域が存在していることが判明した。図21に示す各試料のΔTxは、M=Tiの場合に46.5K、M=Zrの場合に73K、M=Hfの場合に82.2K、M=Vの場合に28.2K、M=Nbの場合に44.9K、M=Taの場合に56.5K、M=Moの場合に33.9K、M=Wの場合に33.9Kであった。また、図22にこれら各試料のX線回折図形を示すが、いずれの試料においても非晶質相を示す典型的なブロードな波形が得られており、いずれの試料も非晶質単相状態であることが判明した。

【0041】図23は、Fe₈₀Co₁₀Ni₁₀Zr₁₀M₁₀B₁₀なる組成の試料において元素MをTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wのそれぞれの元素で置換して得られた試料のDSC曲線を示す。いずれの組成の試料においてもT_gとT_xとの間に温度差が存在し、過冷却液体領域が存在していることが判明した。図24に示す各試料のΔTxは、M=Tiの場合に80.8K、M=Hfの場合に80.6K、M=Vの場合に65.5K、M=Nbの場合に85.2K、M=Taの場合に86.5K、M=Crの場合に72.6K、M=Moの場合に84.9K、M=Wの場合に85.9Kであった。また、図23にこれら各試料のX線回折図形を示すが、いずれの試料においても非晶質相を示す典型的なブロードな波形が得られており、いずれの試料も非晶質単相状態であることが判明した。

【0042】次に、Fe₈₀Co₁₀Ni₁₀Zr₁₀M₁₀B₁₀なる組成の試料において元素MをTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wのそれぞれの元素で置換して得られた試料の飽和磁束密度(T)と保磁力(Am⁻¹)と実効透磁率(μe:1kHz)とキュリー温度(Tc)の測定結果を以下に示す。

【0043】

組成	飽和磁束密度 (Bs)	保磁力 (Am ⁻¹)	実効透磁率 (μe:1kHz)	キュリー温度 Tc(°C)
M=Ti	0.82	1.9	12470	255
M=Hf	0.80	2.2	9270	236
M=V	0.83	4.4	5210	257
M=Nb	0.75	1.1	25000	258
M=Ta	0.74	2.7	11970	230

15		
M=Cr	0.75	1.9
M=Mo	0.73	4.9
M=W	0.70	5.7

これらの結果から、いずれの試料も軟磁性材料として優れた特性を有していることが判明した。

【0044】図25は、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zr}_z\text{Hf}_t\text{B}_v$ なる組成のリボン試料を作成する際に、図19を基に先に記載した方法と同じ方法で厚さの異なるリボン試料を作製し、各試料についてX線回折試験を行った結果を示す。図25に示すように、 FeCoNiZrHfB 系の試料にあっても非晶質であることを示す典型的なブロードな波形を得ることができ、 $40\sim 195\mu\text{m}$ の極めて厚い試料を非晶質リボンを作製できることが判明した。また、この系の外に、同等の組成において、 FeCoNiZrTiB 系、 FeCoNiZrVB 系、 FeCoNiZrNbB 系、 FeCoNiZrTaB 系、 FeCoNiZrCrB 系、 FeCoNiZrMoB 系、 FeCoNiZrWB 系などのいずれの組成系の試料を作製しても図25と同等のブロードな波形を得ることができ、いずれの組成系のリボン試料にあっても $40\sim 195\mu\text{m}$ の範囲の厚い非晶質の試料が得られることが明らかになった。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、 Fe 、 Co 、 Ni のうちの1種又は2種以上の元素を主成分とし、 Zr 、 Nb 、 Ta 、 Hf 、 Mo 、 Ti 、 V のうちの1種又は2種以上の元素と B を含み、過冷却液体領域の温度間隔 ΔT_x を 20K 以上にしたものであるので室温で強磁性を示すアモルファスの軟磁性金属ガラス合金を提供できる。また、 ΔT_x が 60K 以上、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{100-x-y}\text{M}_z\text{B}_v$ なる組成式で示されるものとし、 $0\leq a\leq 0.29$ 、 $0\leq b\leq 0.43$ 、 $5\text{原子}\%\leq x\leq 15\text{原子}\%$ 、 $16\text{原子}\%\leq y\leq 22\text{原子}\%$ 、 M として Zr 、 Nb 、 Ta 、 Hf 、 Mo 、 Ti 、 V のうちの1種又は2種以上の組成系とするならば、室温で強磁性を示し、しかも優れた飽和磁束密度と透磁率を有するアモルファスの軟磁性金属ガラス合金を提供できる。更に、本発明の軟磁性金属ガラス合金は、ピッカース硬度を測定したところ、 $1300\sim 1500\text{Hv}$ を示すことが判明した。このことから、本発明の軟磁性金属ガラス合金を磁気ヘッドのコア材として用いた場合、耐摩耗性が良好な磁気ヘッドを提供することが期待できる。また、本発明の軟磁性金属ガラス合金は、構造物、工具等としての使用も期待できる。

【0046】更に、 ΔT_x が 60K 以上、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{100-x-y}\text{M}_z\text{B}_v\text{T}_t$ なる組成式で示されるものとし、 $0\leq a\leq 0.29$ 、 $0\leq b\leq 0.43$ 、 $5\text{原子}\%\leq x\leq 15\text{原子}\%$ 、 $16\text{原子}\%\leq y\leq 22\text{原子}\%$ 、 $0\text{原子}\%\leq z\leq 5\text{原子}\%$ 、 M は、 Zr 、 Nb 、 Ta 、 Hf 、 Mo 、 Ti 、 V 、 Cr のうちの1種又は2種以上、 T は

16	
10040	235
6490	217
8320	203

W 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Al 、 Si 、 Ge 、 C 、 P のうちの1種又は2種以上とすることによっても室温で強磁性を示し、しかも優れた飽和磁束密度と透磁率を有するアモルファスの軟磁性金属ガラス合金を提供できる。

【0047】前記の組成系において、 Co の組成比を示す a の値を $0.042\leq a\leq 0.25$ の範囲とすることで良好な軟磁気特性を得ることができ、 Ni の組成比を示す b の値を $0.042\leq b\leq 0.1$ の範囲とすることで高い飽和磁束密度を得ることができる。

【0048】前記元素 M は、 Zr または Hf のうちの1種または2種からなる元素 M' と、元素 M'' の組み合わせで用いることができ、 M'' を Nb 、 Ta 、 Mo 、 Ti 、 V のうちの1種または2種以上からなる元素とし、元素 M を $(\text{M}'_{1-x}\text{M}''_x)$ で表したときに、 $0.2\leq c\leq 0.6$ の範囲とすることで、高い ΔT_x を得ることができ、 $0\leq c\leq 0.2$ の範囲とすることで、良好な軟磁気特性と高い飽和磁束密度を得ることができる。

【0049】次に、前記各組成の軟磁性金属ガラス合金に $427\sim 527^\circ\text{C}$ で加熱後に冷却する熱処理を施すことで、特に透磁率を高くした軟磁性金属ガラス合金を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zr}_z\text{B}_v$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zr}_z\text{B}_v$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zr}_z\text{B}_v$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zr}_z\text{B}_v$ なる各組成の金属ガラス合金薄帯試料のDSC曲線を示す図である。

【図2】 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{100-x-y}\text{M}_z\text{B}_v$ なる組成系における T_g の値に対する Fe と Co と Ni のそれぞれの含有量依存性を示す三角組成図である。

【図3】 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{100-x-y}\text{M}_z\text{B}_v$ なる組成系における $\Delta T_x (=T_x - T_g)$ の値に対する Fe と Co と Ni のそれぞれの含有量依存性を示す三角組成図である。

【図4】 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{100-x-y}\text{M}_z\text{B}_v$ なる組成系における飽和磁束密度(B_s)の値に対する Fe と Co と Ni のそれぞれの含有量依存性を示す三角組成図である。

【図5】 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{100-x-y}\text{M}_z\text{B}_v$ なる組成系における保磁力(H_c)の値に対する Fe と Co と Ni のそれぞれの含有量依存性を示す三角組成図である。

【図6】 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{100-x-y}\text{M}_z\text{B}_v$ なる組成系における透磁率(μ_e)および磁歪(λ_s)に対する Fe と Co と Ni のそれぞれの含有量依存性を示す三角組成図である。

【図7】 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zr}_z\text{B}_v$ なる組成の金属

ガラス合金試料に対して660℃(933K)で10分間アニールした後にX線回折分析を行った結果を示す図である。

【図8】 単ロール法により製造した場合の急冷状態のままの $\text{Fe}_{50-x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$ ($x=3, 7, 14, 17$ 原子%)なる組成の試料のB-Hループを示す図である。

【図9】 単ロール法により製造した場合の急冷状態のままの $\text{Fe}_{50-x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$ ($x=7, 14, 21, 28$ 原子%)なる組成の試料のB-Hループを示す図である。

【図10】 単ロール法により製造した場合の急冷状態のままの $\text{Fe}_{50}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_{10-x}\text{Nb}_x\text{B}_{20}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10$ 原子%)なる組成の試料のX線回折パターンを示す図である。

【図11】 図10に示す各組成試料のDSC曲線求めた結果を示す図である。

【図12】 図10に示す各組成試料のガラス遷移温度(T_g)と結晶化開始温度(T_x)と過冷却液体領域の温度間隔(ΔT_x)のNb含有量依存性を示す図である。

【図13】 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_{10-x}\text{Nb}_x\text{B}_{20}$ なる組成の金属ガラス合金試料に対して発熱ピークを示す温度で10分間アニールした後にX線回折分析を行った結果を示す図である。

【図14】 単ロール法により製造した場合の急冷状態のままの $\text{Fe}_{50}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_{10-x}\text{Nb}_x\text{B}_{20}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10$ 原子%)なる組成の試料のB-Hループを求めた図である。

【図15】 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_{10-x}\text{Nb}_x\text{B}_{20}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10$ 原子%)なる組成の試料の飽和磁束密度(B_s)、保磁力(H_c)、1kHzにおける透磁率(μ_e)、磁歪(λ_s)のNb含有量依存性を示す図である。

10

20

30

*

*【図16】 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_{10-x}\text{Nb}_x\text{B}_{20}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10$ 原子%)なる組成の試料の飽和磁束密度(B_s)、キュリー温度(T_c)のNb含有量依存性を示す図である。

【図17】 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_x\text{Nb}_x\text{B}_{20}$ なる組成の試料の飽和磁束密度(B_s)、保磁力(H_c)、1kHzにおける透磁率(μ_e)のアニール温度依存性を示す図である。

【図18】 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Nb}_x\text{B}_{20}$ なる組成からなる試料の飽和磁束密度(B_s)、保磁力(H_c)、1kHzにおける透磁率(μ_e)のアニール温度依存性を示す図である。

【図19】 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_x\text{Nb}_x\text{B}_{20}$ なる組成の各薄帯試料のX線回折パターンを示す図である。

【図20】 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$ なる組成のリボン試料と $\text{Fe}_{50}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$ なる組成のリボン試料の実効透磁率の周波数依存性を測定した結果を示す図である。

【図21】 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{M}_{10}\text{B}_{20}$ なる組成の試料において元素MをTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wのそれぞれの元素で置換して得られた試料のDSC曲線を示す図である。

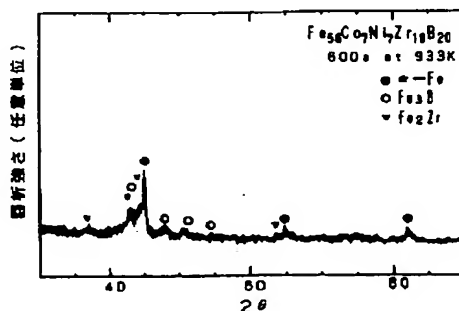
【図22】 図22に示す各試料のX線回折図形である。

【図23】 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_x\text{M}_x\text{B}_{20}$ なる組成の試料において元素MをTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wのそれぞれの元素で置換して得られた試料のDSC曲線を示す図である。

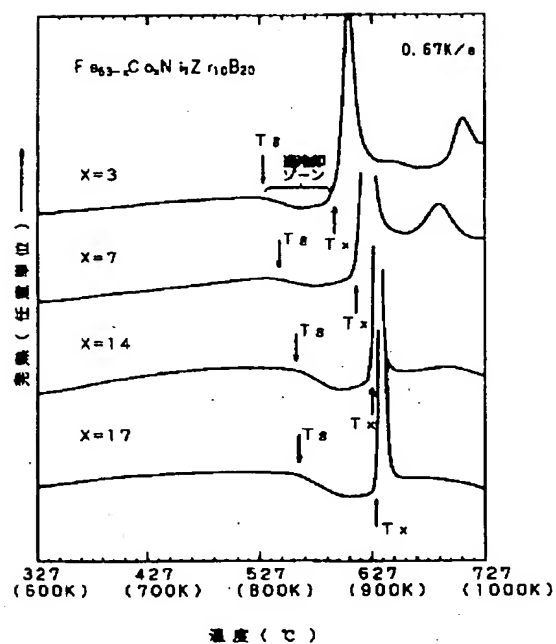
【図24】 図23に示す各試料のX線回折図形である。

【図25】 FeCoNiZrHfB 系のリボン状試料において厚さ40μm、厚さ100μm、厚さ195μmの各試料のX線回折図形である。

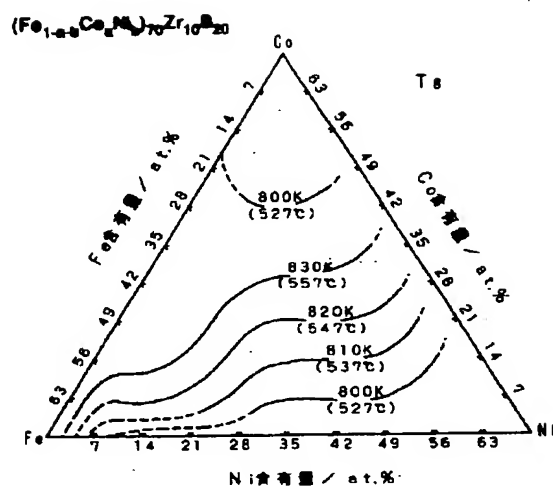
【図7】



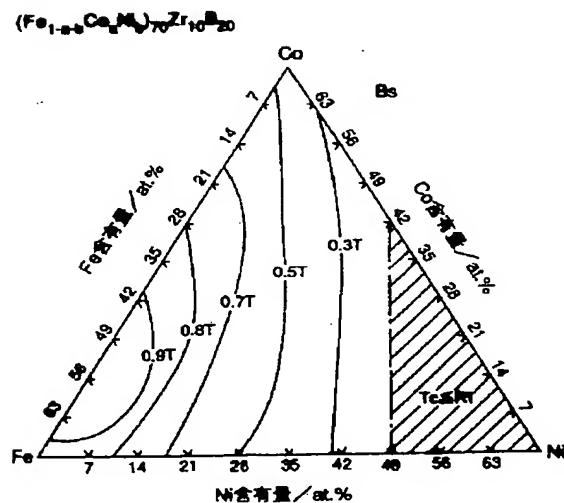
【図1】



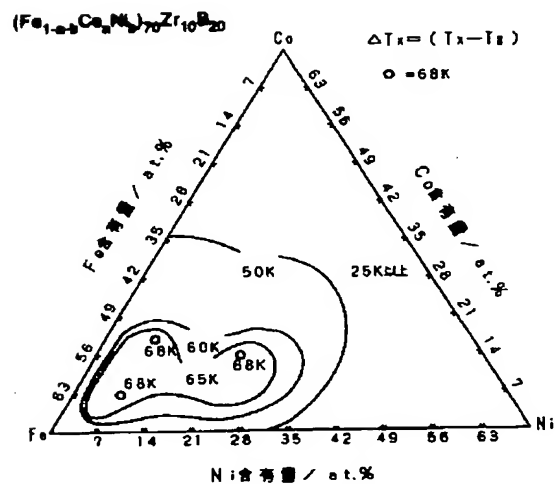
【図2】



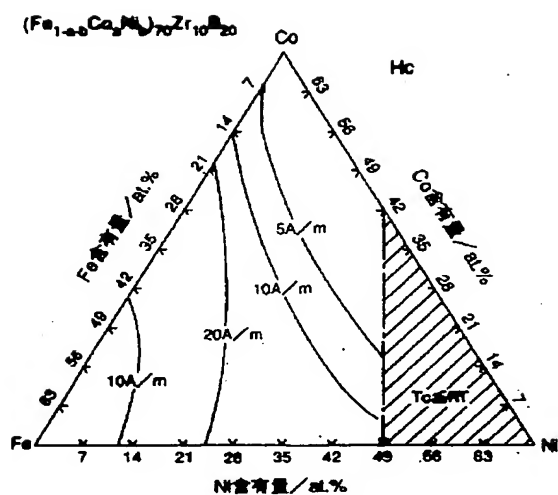
【図4】



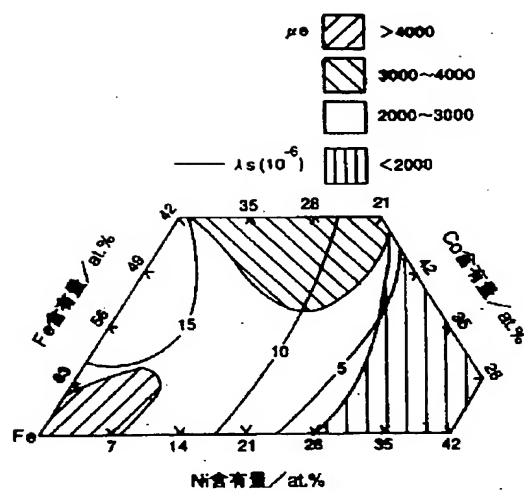
【図3】



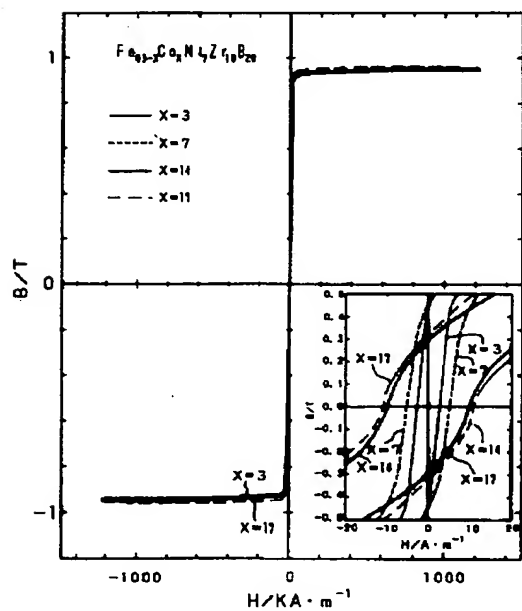
【図5】



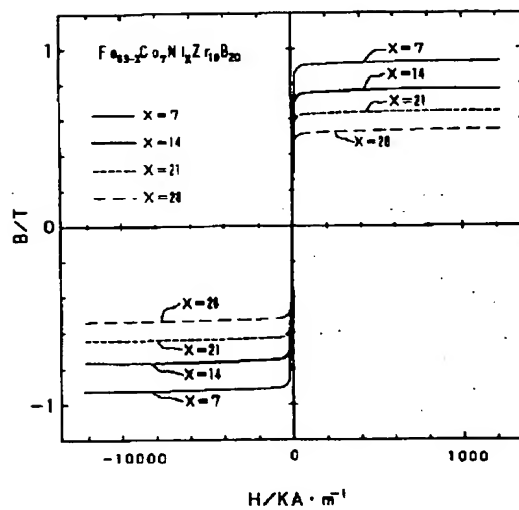
【図6】



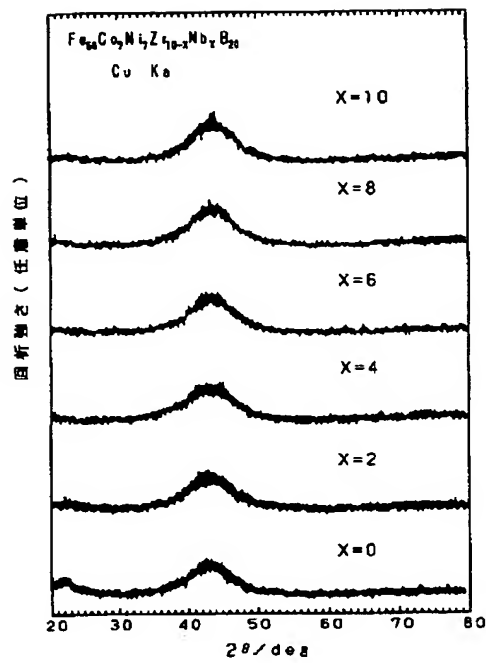
【図8】



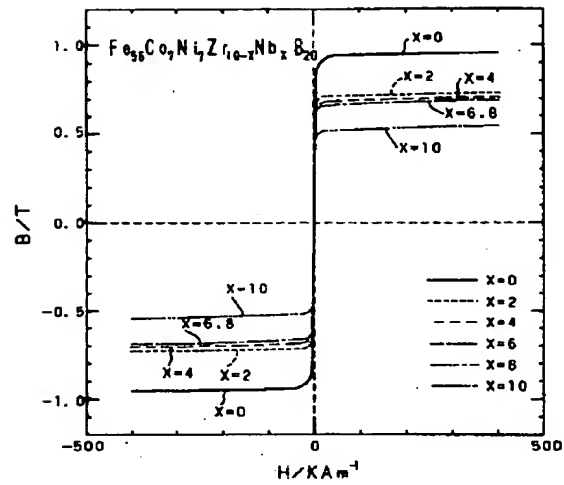
【図9】



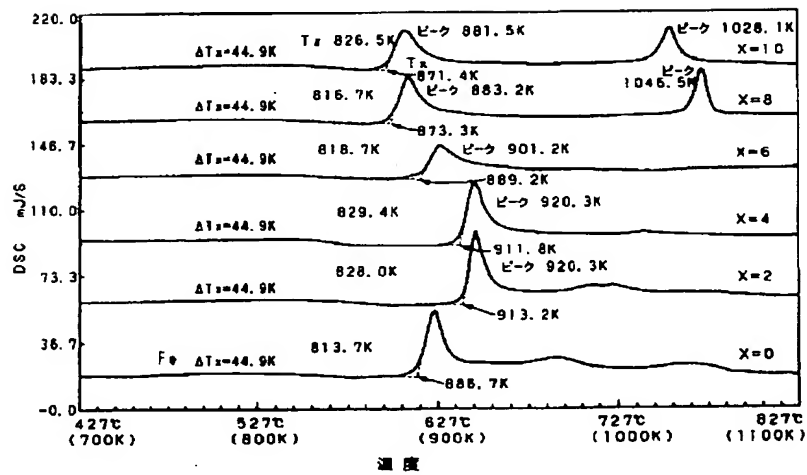
【図10】



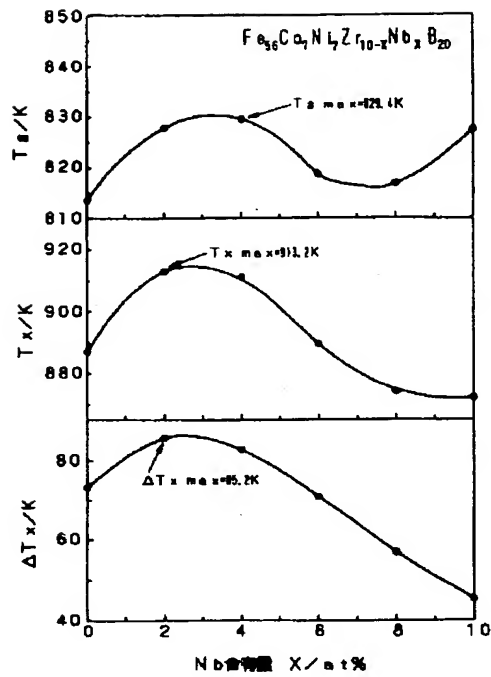
【図14】



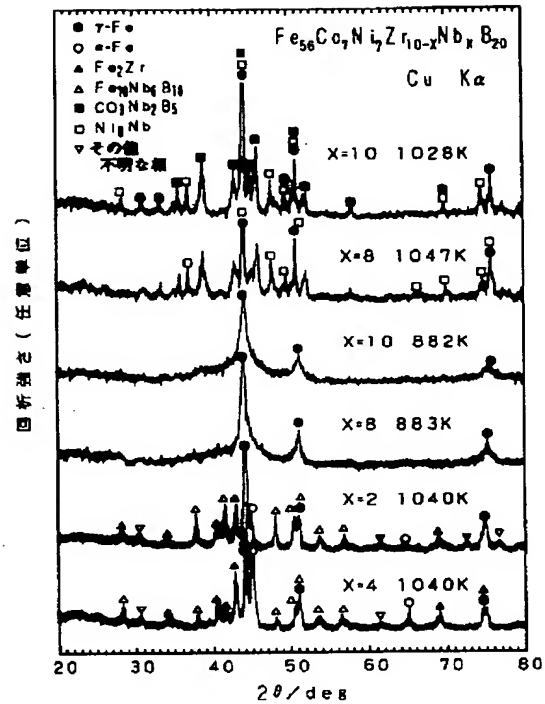
【図11】



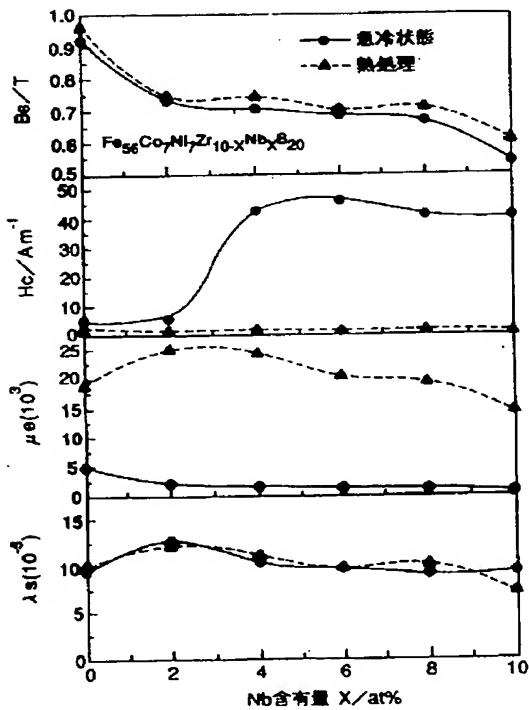
【図12】



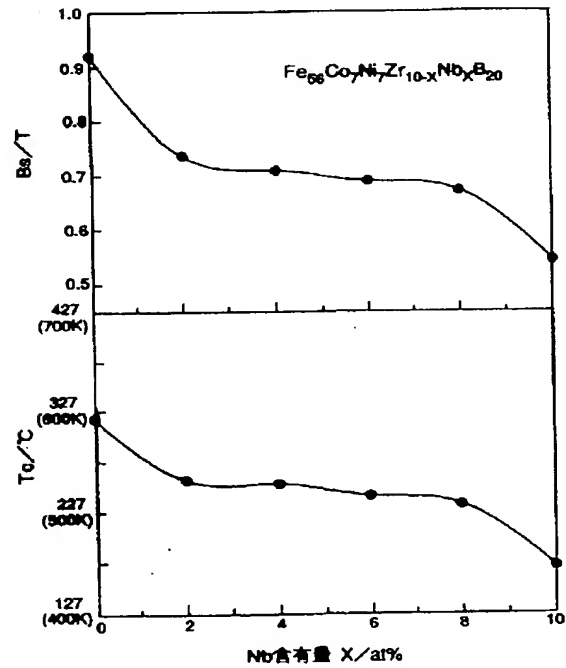
【図13】



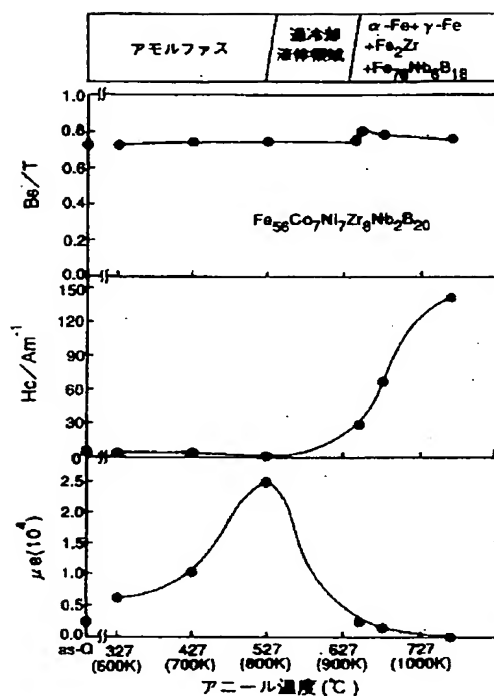
【図15】



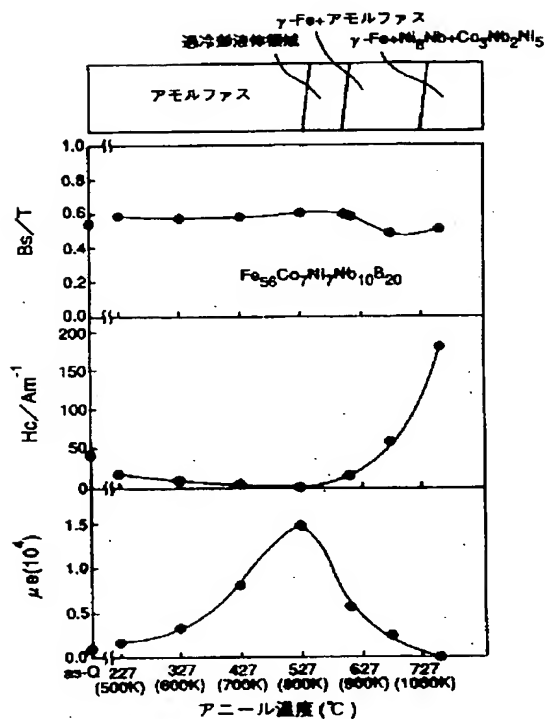
【図16】



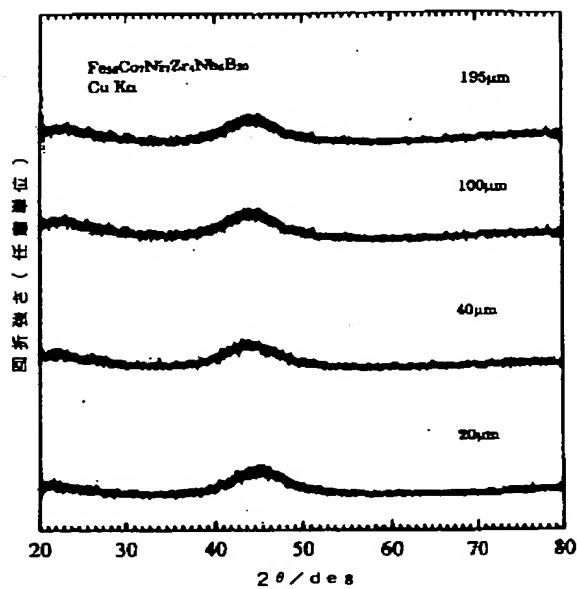
【図17】



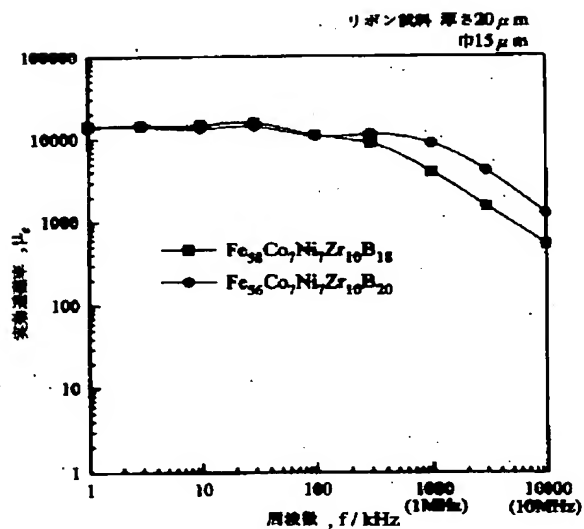
【図18】



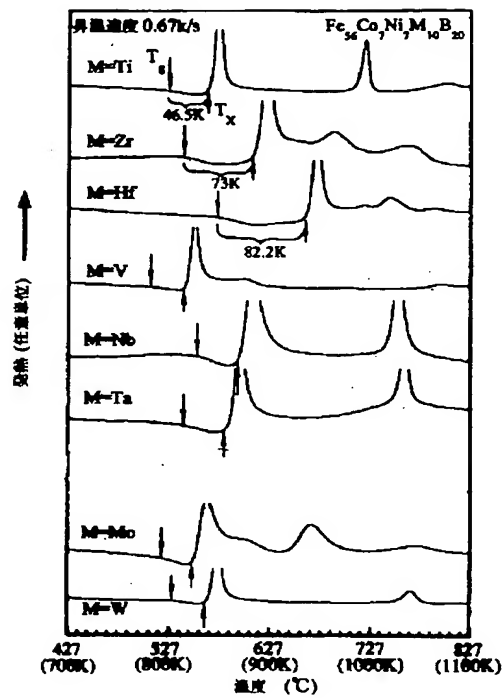
【図19】



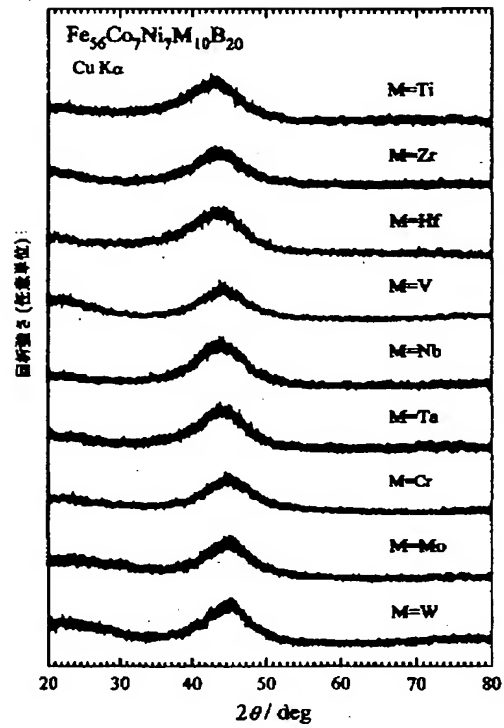
【図20】



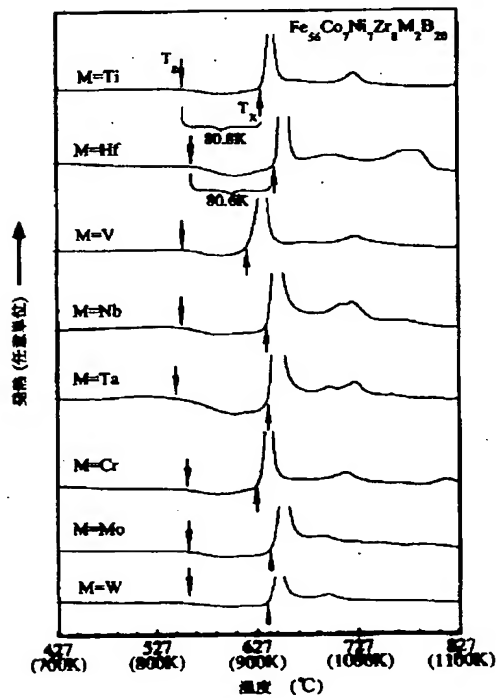
【図21】



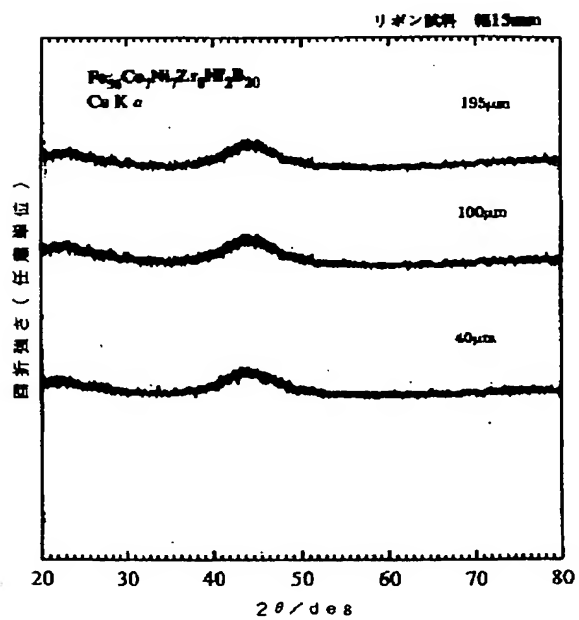
【図22】



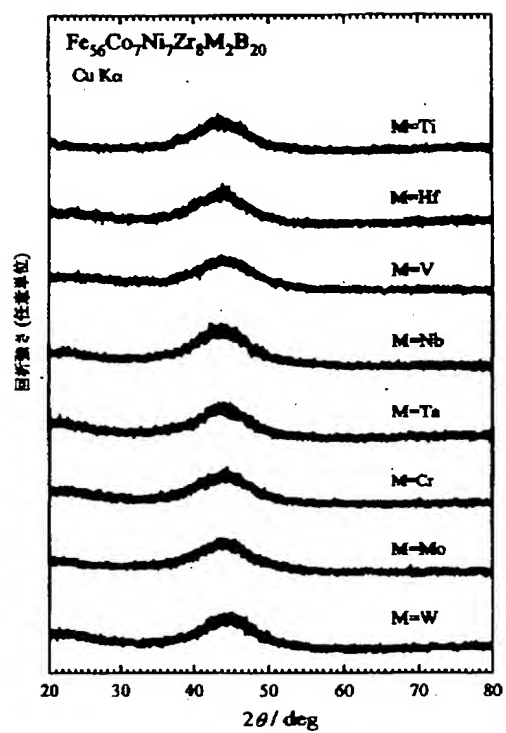
【図23】



【図25】



【図24】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.